

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 54024095  
PUBLICATION DATE : 23-02-79

APPLICATION DATE : 26-07-77  
APPLICATION NUMBER : 52089406

APPLICANT : FUJI ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : KAZAMA TOYOKI;

INT.CL. : G01N 27/12 H01L 49/00

TITLE : GAS DETECTOR

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a gas detector provided with a metal oxide semiconductor layer whose effective thickness contributing to electrical conduction changes with the concentration of the gas to be detected and which provides good sensitivity even if the resistance where the gas does not exist is increased.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

cited in the European Search  
Report of EP05703821.8  
Your Ref.: PT-199-EP

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑪特許出願公開  
昭54—24095

⑥Int. Cl.<sup>2</sup>  
G 01 N 27/12  
H 01 L 49/00

識別記号

⑥2日本分類  
113 J 1  
113 C 12  
99(5) J 0

庁内整理番号  
6928—2G  
6819—5F

⑥3公開 昭和54年(1979)2月23日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

④ガス検出装置

④2発 明 者 風間豊喜

川崎市川崎区田辺新田1番1号  
富士電機製造株式会社内

④1特 願 昭52—89406

④3出 願 昭52(1977)7月26日

④4出 願 人 富士電機製造株式会社

④5発 明 者 高浜禎造

川崎市川崎区田辺新田1番1号

川崎市川崎区田辺新田1番1号  
富士電機製造株式会社内

④6代 理 人 弁理士 山口巖

明 細 書

1. 発明の名称 ガス検出装置

2. 特許請求の範囲

1) 絶縁性基板の上に、金属酸化物を主成分とし、厚さ方向に重ねられたP形層とn形層より成り、該層のうち被検出ガスに接触する表面より近い側の層の電気抵抗体の量が多い半導体層を側壁、前記電気抵抗体の量が多い方の層に一對の電極が設けられるガス検出装置。

2) 特許請求の範囲第1項記載の装置において、被検出ガスに接触する表面の側の層の端部が電気抵抗体の量が多い方の層に設けられた電極の上を覆うように形成されるガス検出装置。

3. 発明の詳細な説明

本発明は金属酸化物を主成分とした半導体層のガスの吸附による電気抵抗変化を利用してガスを検出するガス検出装置に関する。

COのような還元性ガス、NO<sub>x</sub>のような酸化性ガスの検出は災害防止あるいは環境保全の面で重要になってきている。それに対して金属酸化物半

導体の電気抵抗がその表面に接するガスの濃度によって変化することを利用したガス検出装置は知られている。表面に吸附したガスによる電気抵抗の変化はその金属酸化物の種類、表面状態、ガスの種類、ガス濃度、温度などの条件によって決まる。同一のガス濃度変化に対してより大きな電気抵抗変化を得るためには、移動量の大きな電流担体をもつ物質例えばn形の酸化亜鉛(ZnO)やp形の酸化亜鉛(ZnO)を利用するのが有効である。一方検出体の周囲に被検出ガスが存在しないかまたは濃度の低い時は電気抵抗は高い方が望ましい。これは正常な状態でのエネルギー消費が少ないからである。またガス吸着による抵抗変化は表面におけるガスの吸着数に依存するので膜が薄いほど高感度になる。しかし膜の厚さを薄くすることは抵抗との調整が難しく製造工程あるいは製品の均一性の点で問題がある。この問題を解決するためにはある程度の厚みを持った半導体層の電気伝導に寄与する有効厚さが被検出ガスの存在しない時には高く被検出ガスが存在するときはその濃度に

応じて有効厚さが増加し、抵抗が減少するようにすればよい。

本発明の目的は、上述のように電気伝導に寄与する有効厚さが被検出ガスの濃度に応じて変化し、ガスの存在しないときの抵抗を高くしても感度のよい金属酸化物半導体層を備えたガス検出装置を得ることにある。

この目的は、金属酸化物層を厚さ方向に重ねられたp形層とn形層とより構成することによって極めて巧妙に達せられる。半導体の導電性は、表面に正イオンとして吸着する還元性ガスの検出には電気抵抗の変化する下層としてn形層を用い、被検出ガスに接触する側の上層としてp形層を用いるのが有効であり、表面に負イオンとして吸着する酸化性ガスの検出には下層としてp形層を用い、上層としてn形層を用いるのが有効である。p形層とn形層とが接するため両層内には空間電荷層が広がるが、両層のドーピング濃度および厚さがそれぞれ被検出ガスが存在しない場合に下層の大部分に空間電荷層が広がり、残りの部分のみ

触すると、これが半導体層に正イオンとなつて吸着し、その影響でn形層中の空間電荷層の幅が狭くなって低抵抗状態になる。n形層の厚さ、ドナー濃度、p形層の厚さ、アクセプタ濃度、電子濃度を制御することによってこの抵抗変化の比すなわち感度を大きくすることができる。同様に下層がp形、上層がn形の場合、酸化性ガスが表面に接触すると負イオンとして吸着し、その影響でp形層中の空間電荷層の幅が狭くなって低抵抗状態になる。

次に本発明の実施例を図によって説明する。第1図において、1は表面に二酸化シリコンの絶縁膜を有するシリコンより成る基板である。この上に2μmのアンチモンがドーピングされた700Åの厚さのn形SnO<sub>2</sub>の薄膜2が形成される。この薄膜2の両側にはニクロム合金のスパッタリングによって電極3が設けられる。さらに薄膜2と電極3の上にp形SnO<sub>2</sub>の薄膜4が形成される。SnO<sub>2</sub>の薄膜2、4は例えばターゲットがそれぞれ純粋によって作られ、そのターゲット上にアンチモンもしくは白

特開昭54-24995(2)

金薄膜が存在して十分に抵抗の高い状態であり、上層には完全に空間電荷層が広がるように構成される。従つて下層を形成する半導体の方が電気抵抗の値が多い。

上層をp形層に、下層をn形層にするには別の手段が存在する。すなわちドナ不純物を適当に添加したn形層の上に、ドナ不純物のドーピング濃度がそれより低いあるいはアクセプタ不純物を添加した弱いn形層を重ねて半導体層を形成する。この弱いn形層は空気のような陽性を含む雰囲気と接すると酸素を吸着して表面に近い部分はp形層に反転する。こうしてp形層とn形層とが接することにより空間電荷層は広がり、n形層では弱いn形層を超えて強いn形層まで達することになり前記の構成と同様になる。さらに別の手段としてn形層の上に触媒として例えば白金膜を析出することにより表面近傍をp形層に反転させて同様な効果をもたらすこともできる。

次にガス吸着時の動作について説明する。下層がn形、上層がp形の場合還元性ガスが表面に接

金の微小薄片が複数個配置して行なわれる高周波反応性スパッタリング法により形成される。薄膜4は電極3の上にあるため抵抗の変化する半導体層2に対して薄膜4の端部の影響が無くなり検出感度の狂いを防止する。

このようにしてつくられた素子No1とSnO<sub>2</sub>一層のみよりなる素子No2との特性の比較を第2図に示す。この図から明らかなように素子No1とNo2はCO濃度0の場合と500ppmの場合との電気抵抗比すなわち感度がほぼ同じであるにも拘らず、No1は初期抵抗値を30倍以上に高くすることができる。

以上のように本発明によれば、被検出ガスの存在する時としない時において空間電荷層の幅が変わるように構成することにより、正常状態でのエネルギー消費が少なくしかも高感度のガス検出装置が得られる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例の概略構成図、第2図は本発明を実施した素子と実施しない素子との

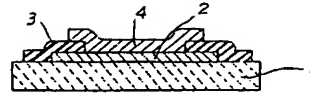
特開昭54-24095(3)

一酸化炭素濃度-素子電流特性図である。

1…基板、2…n形薄膜、3…p形薄膜、4…  
電極。

代理人弁護士 山口 嘉次郎

才1図



才2図

